

EINIGE BEITRÄGE ZUR BEWERTUNG DES GELÖSTEN KOHLENDIOXYDGEHALTES DES DONAUWASSERS

(DANUBIALIA HUNGARICA LXIX.)

von

E. V. KOZMA

Ungarische Donauforschungsstation, Göd

Eingegangen: 2. November 1972

Mit der Rolle des im Wasser gelösten Kohlendioxyds haben sich bereits sehr viele Arbeiten befaßt. Diese beziehen sich auf analytische Probleme, auf die Formen des Vorkommens des Kohlendioxyds, das Gleichgewicht der Kalk-Kohlensäure sowie die biologische bzw. praktische Rolle des Kohlendioxyds.

Das Kalk-Kohlendioxyd-Gleichgewicht wird von den meisten zusammenfassenden hydrobiologischen oder limnologischen Arbeiten, ja selbst von den sich mit Teilfragen befassenden Abhandlungen als ein wichtiges Grundprinzip erörtert. Die Zusammenhänge zwischen Kohlendioxyd, pH-Wert, Temperatur, Alkalität usw. werden in zahlreichen Werken in der Form zahlenmäßiger Zusammenhänge oder mit der Hilfe graphischer Darstellungen dargeboten. Es sind aber auch Hinweise zu finden, die sich darauf beziehen, daß diese Daten nur im Falle eines Gleichgewichtszustandes Gültigkeit haben. Doch kommt dieser Gleichgewichtszustand in der Natur sehr selten zustande (R u t t n e r 1948).

Schon daraus wird es offenkundig, daß sich im Zusammenhang mit der Fragengruppe zahlreiche prinzipielle und praktische Fragen stellen.

Im Laufe unserer Untersuchungen bestreben wir zu klären, in welcher Weise das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht im Donauwasser zur Geltung kommt. Zu diesem Zwecke wurden an verschiedenen Stellen des ungarischen Donauabschnittes etwa 700 Untersuchungen vorgenommen. Die vorliegende Abhandlung erörtert die Ergebnisse der im Alsógöder Abschnitt des Vácer Donauarmes (Stromkm 1669) durchgeführten 420 Analysen, die zwischen III. 1965 und XII. 1971 unternommen worden sind. (Die Ergebnisse der Analysen enthalten Abb. 1 und 2.)

Bereits anlässlich unserer früheren Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß die Kalzium-Ionmenge des Donauwassers — die gemäß der Angaben der „Limnologie der Donau“ (1966) zwischen den Extremwerten 22–69 mg/l schwanken — im überwiegenden Teil der Fälle wesentlich größer ist, als die theoretisch zugelassenen 5–6 mg/l der ge-

lösstes Kohlendioxyd nicht enthaltenden Gewässer. (Laut „Brockhaus ABC Chemie“ und dem „Chemischen Lexikon von Römpf“ löst 100 g Wasser bei 25°C 1,4 mg Kalziumkarbonat.) — Es ist zu bemerken, daß man in der heimischen Literatur ähnlichen Abweichungen auch betreffs Gewässer anderen Typs begegnet (Donászy 1959, Dvihalý 1960, Kozma 1961, Kozma — Molnár — Berczik 1968).

Auf Abb. 1 versuchten wir den Zusammenhang zwischen dem Vorhandensein oder Fehlen des Kohlendioxyds und den einzelnen Charakteristika des Wassers zu veranschaulichen. Den Parameter, mit dem die gleichzeitige Gegenwart oder das Fehlen des Kohlendioxyds dargestellt wurde, haben wir sinnesgemäß in proportionierte Teile geteilt. (Die Zeit den Monaten entsprechend in 12 Teile; den Wasserstand in 15 je 50 cm anwachsende Teile; den pH-Wert in 10 je 0,1 pH-Einheit anwachsende Teile; den gelösten Sauerstoff in 12 je 1 mg anwachsende Teile; das Hydrogenkarbonat-Ion in 18 je 10 mg anwachsende Teile). Es wurde festgestellt, ob das Wasser im Laufe der 420 Analysen mit den bestimmten Intervallen der einzelnen Parameter gleichzeitig Kohlendioxyd enthalten hat oder nicht. Die auf diese Weise gewonnenen Angaben wurden in Prozentsätzen ausgedrückt und mit Hilfe eines Säulendiagramms dargestellt.

Aufgrund der Daten können wir folgendes feststellen:

1. Die Änderungen des Kohlendioxydgehaltes von Zeitfaktor abhängig: Das Maximum des Kohlendioxydgehaltes zeigt sich im Winter, das Minimum im Sommer. Diese Erscheinung läßt sich vor allem mit der Zahl der Phytoplanktonorganismen in Verbindung bringen. Die Zahl der Algen beträgt im Sommer 8–25 Millionen Ind./l, im Winter von 1–2 Tausend bis 1 Million Ind./l. Die niedrigsten Werte—1000–7000 Ind./l—kommen im Winter in dem Falle vor, wenn die Gewässer von einem dicken Eispanzer bedeckt sind (Szemes, 1967, 1968). Die Verminderung der Zahl der Algen im Winter zieht die Abnahme des Gesamtvolumens der Assimilation nebst gleichzeitigem Anwachsen der Bedeutung der Dissimilationsprozesse nach sich. Im Sommer sind die Verhältnisse natürlich gerade umgekehrt. Die sich im Vorkommen des Kohlendioxyds zeigenden Winter- und Sommerabweichungen werden auch durch die Tatsache gefördert, daß Donauwasser im Winter, zur Zeit des niederen Wasserstandes hauptsächlich von dem an Kohlendioxyd reichen Bodenwasser ernährt wird.

2. Wasserstand:

Ein klar auswertbarer Zusammenhang zwischen dem Kohlendioxydgehalt und dem Wasserstand kann aus den Daten nicht herausgelesen werden.

3. pH-Wert:

In der untersuchten Periode kam gelöstes Kohlendioxyd über dem pH-Wert von 8,1 kein einziges Mal im Wasser vor. Diese Tatsache betont, angesichts dessen, daß die höheren pH-Werte im allgemeinen im Sommer vorhanden sind, ebenfalls die Rolle der Assimilationsprozesse.

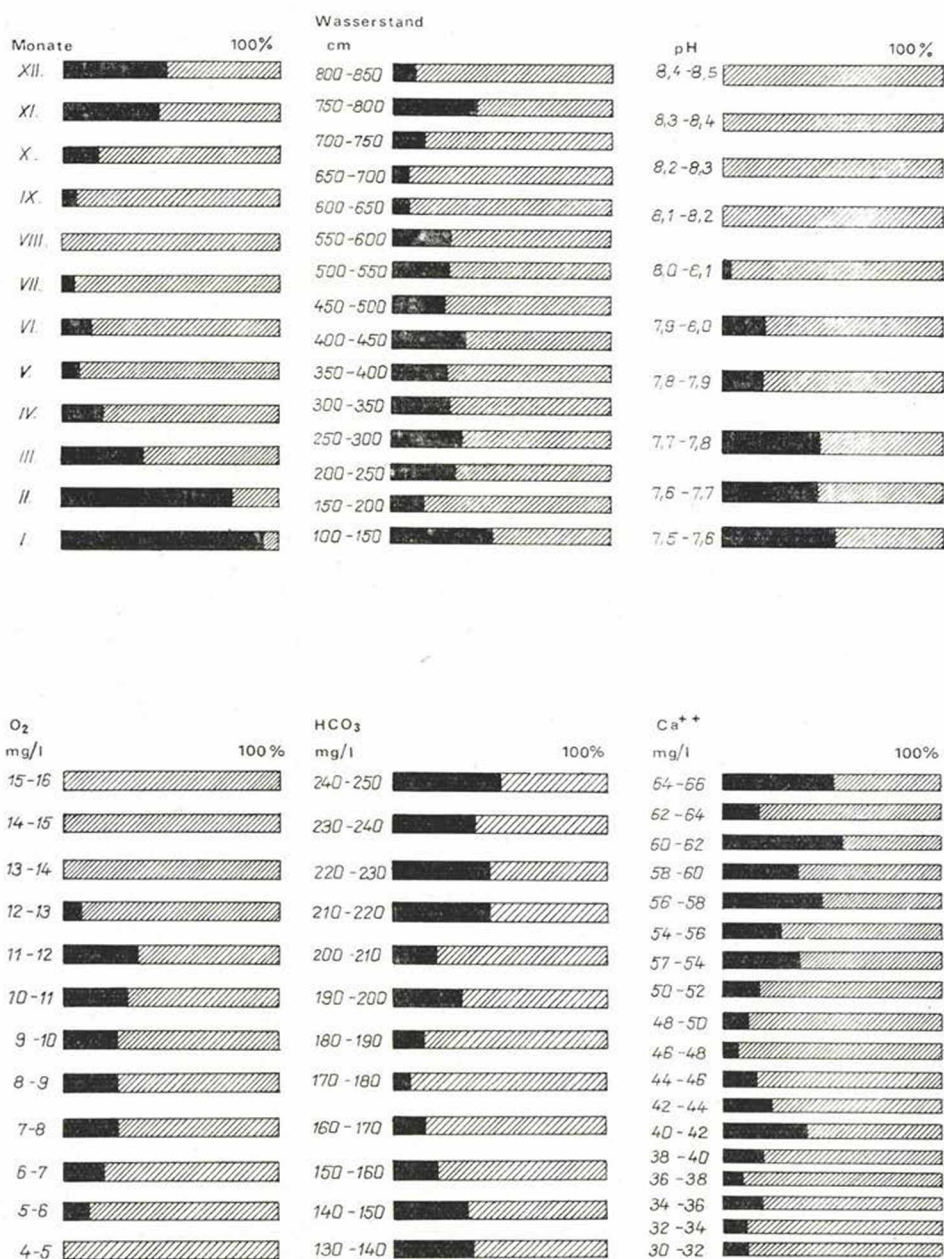


Abb. 1. Prozentmäßige Darstellung des Vorhandenseins oder des Fehlens des Kohlendi- oxyd- gehaltes im Zusammenhang mit den folgenden Charakteristika des Wassers: Zeit, Wasserstand, pH-Wert, gelöster Sauerstoff, Kalzium- und Hydrogenkarbonat-Ion.

4. Gelöster Sauerstoff:

Kohlendioxyd kam mit höheren gelösten Sauerstoffmengen gleichzeitig kein einziges Mal im Wasser vor. Hohe Sauerstoffwerte weisen im allgemeinen auf eine gesteigerte Assimilationstätigkeit hin und es ist natürlich, daß das eventuell vorhandene Kohlendioxyd verbraucht wird. (Es darf nicht außer acht gelassen werden, daß die aktuelle Menge des gelösten Sauerstoffes ebenfalls von zahlreichen Faktoren anhängt und daß die Assimilation von diesen nur der eine, wenn auch sehr wichtige Faktor ist.)

5. Der Zusammenhang mit den Kalzium- und Hydrogenkarbonat-Ionen gibt kein eindeutiges Bild und gerade die Untersuchung dieser beiden Bestandteile lenkt unsere Aufmerksamkeit darauf, daß das Kalk-Kohlendioxyd-Gleichgewicht für die Donau keine eindeutige Gültigkeit besitzt.

Zwecks Feststellung des Volumens der Zusammenhänge versuchten wir unsere Daten mit der Tabelle von Papp zu vergleichen. ("Die den pH-Werten 6,00–8,40 der verschiedenen Gewässer mit gebundenem Kohlensäuregehalt entsprechende Kohlensäure CO_2 mg/l" Papp, Sz. 1949; „MSZ“-Wassermethoden). Mit den Daten der Tabelle konnten die Ergebnisse von 399 Analysen verglichen werden. Nur bei 2% der Fälle ließ sich eine Übereinstimmung feststellen. Diese Übereinstimmungen ergaben sich alle bei solchen Fällen, wo weder im Laufe der Analyse im Wasser gelöstes Kohlendioxyd zu finden war, noch laut der Tabelle neben dem gegebenen pH-Wert und gebundenen Kohlendioxydgehalt gelöstes Kohlendioxyd vorkommt. Weitere 9,2% der Untersuchungen zeigten eine relativ geringe Abweichung innerhalb 1 mg/l.

Womit läßt sich eine derart bedeutende Abweichung zwischen den in der Tabelle gefaßten und den gemessenen Daten erklären?

Die Ergebnisse der modernen chemischen Forschungen haben die sich auf die Lösung des Kalziumkarbonats bezüglichen früheren Vorstellungen wesentlich modifiziert.

Grohmann stellt in seiner Arbeit (1971) fest, daß die folgende Gleichung:



„...ist nach heutigen Kenntnissen nicht zutreffend!“ „Der Lösungsvorgang ist beendet, wenn das Ionenprodukt erfüllt ist: $c \cdot c = L/f$. L ist eine temperaturabhängige Konstante und f der Aktivitätskoeffizient ...“ „Sie (CaCO_3) unterliegen einer Reaktion mit den Protonen des Wassers... Dabei ist es völlig gleichgültig, aus welcher Quelle die Protonen stammen, ob aus der Eigendissoziation des Wassers, aus der Dissoziation starker Säuren, z. B. Salzsäure, oder aus der Dissoziation einer schwachen Säure, z. B. Kohlensäure.“ 1961 macht A x t eine ähnliche Feststellung. Die Kohlensäure spielt auch laut ihm nur die Rolle des Ersatzes der Hydrogen-Ione (richtiger: Protonen), die in geringem Maße auch aus der Dissoziation des Wassers stammen kann. Grohmann stellt im weiteren wiederholt fest: „Die Annahme der freien Kohlensäure als

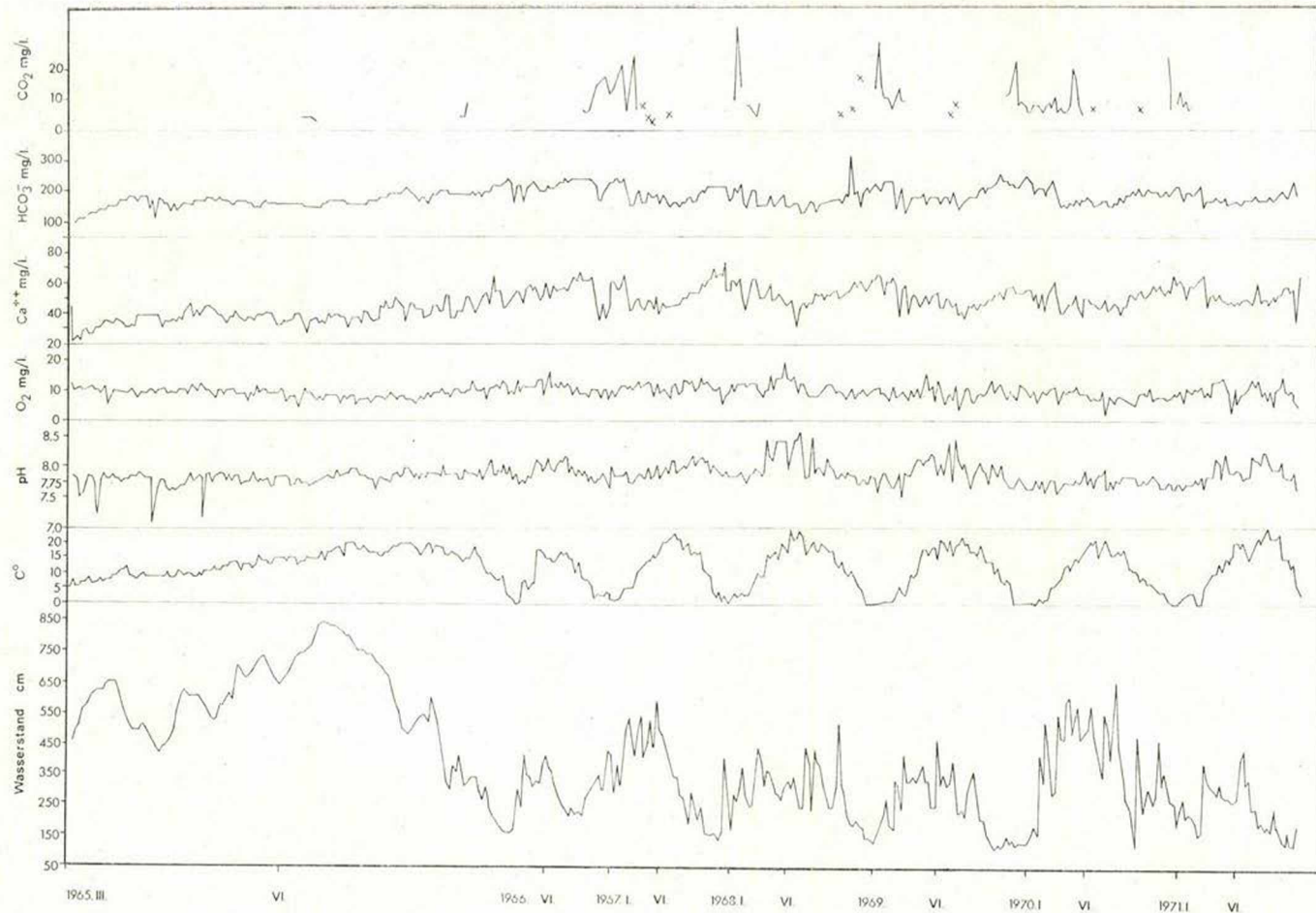
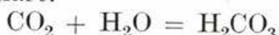


Abb. 2. Änderungen des Wasserstandes, der Temperatur, des pH-Wertes, des Kalzium- und Hydrogenkarbonat-Iongehaltes sowie des gelösten Kohlendioxydgehaltes des Donau-wassers zwischen III. 1965 und XII. 1971 (Stromkm 1669).

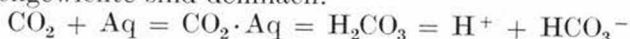
Ursache für die Kalkauflösung muß nach den heutigen Kenntnissen aufgegeben werden.“

Im Zusammenhang mit der Auflösung des Kalziumkarbonats kann auch die Feststellung im „Brockhaus ABC Chemie“ nicht außer acht gelassen werden: „Durch Ammoniumsalze wird die Löslichkeit im Wasser wesentlich erhöht“.

(Es soll jedoch bemerkt werden, daß sich die Auffassung nicht nur für das Kalziumkarbonat, sondern auch betreffs der Lösung des Kohlendioxyds modifiziert hat: Das Kollegienheft für „Anorganische Chemie“ an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eötvös Loránd-Universität stellt folgendes fest: Die Auflösung wurde früher eindeutig mit einer chemischen Reaktion erklärt:



Aufgrund dieser Annahme wurden die Dissoziationskonstanten der Kohlensäure errechnet, die sich als $4,16 \cdot 10^{-7}$ bzw. $4,84 \cdot 10^{-11}$ ergaben. Die Kohlensäure muß jedoch eine etwas stärkere Säure als diese sein, ihre Dissoziationskonstante hat einen Wert um $2 \cdot 10^{-4}$ zu zeigen. In der wäßrigen Lösung ist also zum guten Teil das Hydrat des Kohlendioxyds und nicht die Kohlensäure in gelöstem Zustand vorhanden. Die tatsächlichen Gleichgewichte sind demnach:



Aus all diesen geht klar hervor, daß die Ergebnisse der neuesten chemischen Forschungen den Mechanismus der einzelnen Prozesse im Vergleich zu der früheren Vorstellung auch von mehreren Gesichtspunkten abweichend beschreiben.

Es fragt sich, welche Änderung diese neueren Forschungsergebnisse vom Gesichtspunkt des Hydrobiologen bedeuten?

Fassen wir die Angaben der Abb. 2 ins Auge, so können wir zur Überzeugung gelangen, daß sich im Laufe der Wertung der chemischen Daten des Wassers, die frühere Wichtigkeit der Assimilationsintensität während den im Wasser als Lebensraum vor sich gehenden Prozessen nicht modifiziert. Aus den Angaben können die Zusammenhänge klar herausgelesen werden. Der Anstieg des pH-Wertes im Sommer, die gleichzeitige Abnahme der Kalzium- und Hydrogenkarbonat-Ione sowie das häufige Fehlen des Kohlendioxydgehaltes (und die damit gegensätzlichen Winterverhältnisse) weisen eindeutig auf jene außerordentlich wichtige Rolle hin, die die Tätigkeit der Phytoplanktonorganismen repräsentiert. All dies – mit dem früher Gesagten verglichen – unterstreicht die Bedeutung der Tatsache, daß wir in der Natur in der Kette der außerordentlich komplizierten und vielseitigen Wirkungen und Zusammenhänge erwarten können, die Verwirklichung solcher zahlenmäßiger Zusammenhänge erwarten können, die übrigens unter Laborverhältnissen Gültigkeit haben. Es ist selbstverständlich, daß solche Zusammenhänge ihre Gültigkeit selbst in der Natur nicht verlieren – und auch nicht verlieren können –, jedoch wird ihre Erscheinungsform durch die Menge und Kompliziertheit der wirkenden Faktoren verändert.

SCHRIFTTUM

- Axt, G. 1961. Die Kohlensäure-Gleichgewichte in Theorie und Praxis. Vom Wasser. 28: 208–226.
- Donázy, E. 1953. A vízi szervezetek, a meteorológiai tényezők és a víz kémizmusának kölcsönhatása a Velencei-tóban (Wechselseitige Wirkung des Wasserorganismen, der meteorologischen Faktoren und des Wasserchemismus im Velenceer See). Hidrol. Közl. 33: 286–292.
- Großmann, A. 1971. Die Kohlensäure in den Deutschen Einheitsverfahren I. Die Pufferung des Wassers. Vom Wasser. 38: 81–96.
- Dvihalý, Zs. 1960. Szikes tóvizek kémiai összetételének évszakos változása. (Jahreszeitliche Änderung der chemischen Zusammensetzung des sodahaltigen Teichgewässer). Hidrol. Közl. 40: 316–323.
- Knie, K. 1966. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Donauwassers. In Limnologie der Donau (Red: Liepolt, R.) Stuttgart. 51–83.
- Kozma, E. V. 1961. A buzsaí tógazdaság halastavainak és táplálécsaatornájának kémiai vizsgálata (Die chemische Untersuchung der Fischeite und ihres Wasserzulaufkanals in der Fischwirtschaft von Buzsák). Hidrol. Közl. 41: 524–528.
- Kozma, E. V., Molnár, M., Berczik, Á. 1968. Veränderungen der Umweltsbedingungen und der Bodenfauna eines fischereilich bewirtschafteten seichten Sees. Opusc. Zool. Budapest, 37–55.
- Rutner, F. 1948. Zur Frage der Karbonatassimilation der Wasserpflanzen. Österr. Bot. Zeitschr. 94: 265–294.
- Szemes, G. 1967. Das Phytoplankton der Donau. Limnologie der Donau, Liefg. 3: 158–179.